

DOCKET NO.: 271013US90PCT

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

IN RE APPLICATION OF: Masaru HIDAKA, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HERewith

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/JP03/14136

INTERNATIONAL FILING DATE: November 6, 2003

FOR: DEPOLYMERIZATION PROCESS

**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119  
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**Commissioner for Patents  
Alexandria, Virginia 22313

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<b><u>COUNTRY</u></b>	<b><u>APPLICATION NO</u></b>	<b><u>DAY/MONTH/YEAR</u></b>
Japan	2002-324398	07 November 2002
Japan	2003-281994	29 July 2003

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/JP03/14136. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,  
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Masayasu Mori  
Attorney of Record  
Registration No. 47,301  
Surinder Sachar  
Registration No. 34,423

Customer Number

**22850**

(703) 413-3000  
Fax No. (703) 413-2220  
(OSMMN 08/03)

21 Nov

JPO3/14136

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

PCT/JP 03/14136

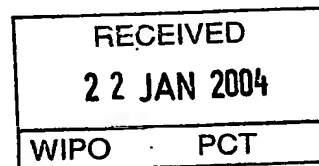
02.12.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2002年11月 7日

出 願 番 号  
Application Number: 特願2002-324398  
[ST. 10/C]: [JP2002-324398]



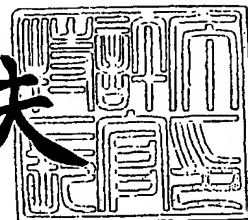
出 願 人  
Applicant(s): 松下電工株式会社

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 1月 7日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特2003-3108932

【書類名】 特許願

【整理番号】 02P01523

【提出日】 平成14年11月 7日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08J 11/10

【発明の名称】 プラスチックの分解方法

【請求項の数】 4

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 4 8 番地松下電工株式会社内

    【氏名】 前川 哲也

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 4 8 番地松下電工株式会社内

    【氏名】 中川 尚治

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府堺市百舌鳥本町 3 丁目 6 - 5

    【氏名】 吉田 弘之

【特許出願人】

    【識別番号】 000005832

    【氏名又は名称】 松下電工株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100087767

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 西川 恵清

    【電話番号】 06-6345-7777

【選任した代理人】

    【識別番号】 100085604

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 森 厚夫

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 053420

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9004844

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 プラスチックの分解方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 多価アルコール及び有機酸を含む原料より製造された塩素を含有しないプラスチックを分解する方法であって、プラスチックを難水溶性の塩基と共に亜臨界水または超臨界水と接触させて、モノマー又はオリゴマーに分解することを特徴とするプラスチックの分解方法。

【請求項 2】 難水溶性の塩基が炭酸カルシウムであることを特徴とする請求項 1 に記載のプラスチックの分解方法。

【請求項 3】 難水溶性の塩基が水酸化アルミニウムであることを特徴とする請求項 1 に記載のプラスチックの分解方法。

【請求項 4】 塩素を含まないプラスチックがポリエステル樹脂であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載のプラスチックの分解方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、塩素を含有しないプラスチック、特に廃棄物のプラスチックを分解する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来、プラスチック廃棄物はその殆どが埋立処分あるいは焼却処理されており、資源として有効活用されていない。また埋立処分では埋立用地の確保の困難や、埋立後の地盤の不安定化などの問題があり、焼却処分では炉の損傷、有害ガスや悪臭の発生、CO<sub>2</sub>の排出といった問題がある。このため、容器包装廃棄物法が平成7年に制定され、プラスチックの回収再利用が義務付けられるようになった。さらに各種リサイクル法の施行に伴ってプラスチックを含む製品の回収リサイクルの流れは加速する傾向にある。

【0003】

これらの状況に合わせて、近年、プラスチック廃棄物を再資源化することが試

みられており、その一つとして、超臨界水を反応媒体とする反応により、プラスチック廃棄物を分解油化し、有用な油状物を回収する方法が提案されている（特許文献1、特許文献2、特許文献3、特許文献4、特許文献5参照）。また各種構造材料に使用される繊維強化プラスチックについては、超臨界水又は亜臨界水を用いてプラスチック成分を分解し、ガラス繊維や炭素繊維等の繊維を回収して再利用する方法が提案されている（特許文献6参照）。

#### 【0004】

これらの方法では、プラスチックは分解により低分子化した油状成分となり、これを主に液体燃料として再利用するようにしたものである。また高温水蒸気による加水分解反応を利用した分解方法も提案されており、この方法で熱可塑性プラスチック及び熱硬化性プラスチックの有機高分子成分を一応分解することができ

#### 【0005】

##### 【特許文献1】

特表昭56-501205号公報

##### 【特許文献2】

特開昭57-4225号公報

##### 【特許文献3】

特開平5-31000号公報

##### 【特許文献4】

特開平6-279762号公報

##### 【特許文献5】

特開平10-67991号公報

##### 【特許文献6】

特開平10-87872号公報

#### 【0006】

##### 【発明が解決しようとする課題】

しかし上記の各方法では、プラスチックをランダムに分解するため、分解生成物が多種成分からなる油状物質となり、一定品質の分解生成物を得ることが困難

であった。このため、ゼオライトに代表される触媒を用いて油質の改質を行なうなどの後処理が必要となつて、コスト高になり、また改質した生成油においても灯油や軽油などの石油製品そのものにすることは困難であるので、実用化には至っていない。そして、石油資源の枯渇、二酸化炭素による地球温暖化といった地球環境全体の問題に鑑みると、プラスチックの分解及び再利用の抜本的な対策が必要であるというのが現状である。

#### 【0007】

本発明は上記の点に鑑みてなされたものであり、塩素を含有しないプラスチックを、再度同様なプラスチックの原料として再利用できるように分解することができるプラスチックの分解方法を提供することを目的とするものである。

#### 【0008】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明の請求項1に係るプラスチックの分解方法は、多価アルコール及び有機酸を含む原料より製造された塩素を含有しないプラスチックを分解する方法であつて、プラスチックを難水溶性の塩基と共に亜臨界水または超臨界水と接触させて、モノマー又はオリゴマーに分解することを特徴とするものである。

#### 【0009】

また請求項2の発明は、請求項1において、難水溶性の塩基が炭酸カルシウムであることを特徴とするものである。

#### 【0010】

また請求項3の発明は、請求項1において、難水溶性の塩基が水酸化アルミニウムであることを特徴とするものである。

#### 【0011】

また請求項4の発明は、請求項1乃至3のいずれかにおいて、塩素を含まないプラスチックがポリエステル樹脂であることを特徴とするものである。

#### 【0012】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態を説明する。

#### 【0013】

本発明において分解の対象として用いるプラスチックは、多価アルコール及び有機酸を含む原料より製造されたプラスチックであり、且つ塩素を含有しないプラスチックである。このようなプラスチックとしては、ポリエステル樹脂を挙げることができるものであり、ポリエチレンテレフタレートなどの熱可塑性樹脂や、不飽和ポリエステル樹脂などの熱硬化性樹脂を挙げることができる。

#### 【0014】

そしてこのプラスチック（主としてプラスチック廃棄物）に水と塩基を加え、温度及び圧力を上昇させて、水を臨界点（臨界温度 374.4℃、臨界圧力 22.1 MPa）以下の亜臨界状態、あるいは臨界点以上の超臨界状態に到達させ、プラスチックをモノマー又はオリゴマーに分解させるものである。プラスチックと水の比率は特に制限されるものではないが、プラスチック 100 質量部に対して水の添加量を 100～500 質量部の範囲に設定するのが好ましい。また分解反応の時間は、反応温度などの条件によって異なり、一般的には 10～40 分間程度が好ましいが、反応時間が短いほうが処理コストが少なくなるので望ましい。

#### 【0015】

一般に亜臨界水や超臨界水によるプラスチックの分解は、熱分解反応及び加水分解反応によって起こるものであり、多価アルコール及び有機酸を含む原料より製造されたプラスチックにおいても同様であるが、塩基と共に亜臨界水や超臨界水を接触させた場合には、加水分解反応が支配的となり、選択的に反応が起こって多価アルコール及び有機酸（塩）のモノマー、あるいはこれらが数個結合したオリゴマーに分解されるものである。従ってこのプラスチックを分解して得られたモノマー又はオリゴマーを回収し、これをプラスチック製造原料として再利用することができるものである。また、亜臨界状態や超臨界状態のような高温域においては、分解生成される多価アルコールが有機酸による酸触媒効果によって二次分解されるおそれがあるが、塩基の存在によって有機酸は中和されるので、二次分解を抑制することができるものである。

#### 【0016】

上記の塩基として本発明では難水溶性のものをを用いるものであり、難水溶性の



塩基としては炭酸カルシウム ( $\text{CaCO}_3$ ) や水酸化アルミニウム ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) を用いるのが好ましい。炭酸カルシウムと水酸化アルミニウムは一方を単独で用いる他、両者を併用することも可能である。塩基としてこのように難水溶性のものをを用いることによって、亜臨界水や超臨界水の pH を強アルカリにならない程度の 6～9 の状態に維持することができ、安定な反応場を得ることができるのである。これに対して塩基が水溶性の場合、pH が 13 を超えるような強アルカリになるおそれがあり、取り扱いに注意が必要になると共に装置の腐食等の問題が発生する可能性が高くなり、さらに反応の進行によって pH が急激に低下してしまうため、二次分解が起こり易くなって、モノマーの収率が低くなるものである。

#### 【0017】

また難水溶性の塩基の添加量は、特に限定されるものではないが、プラスチック 100 質量部に対して 50～200 質量部の範囲が好ましい。尚、難水溶性の塩基がプラスチックに配合されていて含まれている場合には、このプラスチックに含有されている難水溶性の塩基によって上記の効果を得ることができる。

#### 【0018】

また上記の分解反応の際の温度は、250～450℃の範囲に設定するのが望ましく、プラスチックを効率良くモノマー又はオリゴマーに分解することができるものである。温度が 250℃未満であると、分解に多大な時間がかかり、処理コスト高になるおそれがある。また温度が 450℃を超えると、熱分解の影響が大きくなり、モノマー又はオリゴマーの生成率が低下するおそれがある。分解反応の際の圧力については、特に限定されるものではないが、4～50 MPa 程度の範囲に設定するのが好ましい。

#### 【0019】

図 1 は亜臨界水又は超臨界水を用いてプラスチックを分解するためのプラントシステムの一例を示すものである。図 1 において 1 は分解反応槽であり、まず分解反応槽 1 にプラスチック及び難水溶性の塩基を入れた後、水タンク 2 より高压ポンプ 3 を用いて水を分解反応槽 1 に仕込み、バルブ 4 及び減圧バルブ 5 を閉じ

て分解反応槽 1 を完全密封する。このとき、分解反応槽 1 に仕込む水の量は、分解反応槽 1 の容積の 50 vol % 以下であることが望ましい。次に、恒温槽 6 によって分解反応槽 1 を外部から加熱することによって、分解反応槽 1 内を 250 ～ 450℃ の所定温度にまで昇温させ、分解反応槽 1 内の水を亜臨界状態又は超臨界状態にして所定時間保持することによって、プラスチックを分解させる。この後、減圧バルブ 5 を調整することにより分解反応槽 1 内を減圧し、断熱膨張により分解反応槽 1 内を 100 ～ 200℃ の所定温度にまで下げ、プラスチックの分解で得られた多価アルコール及び有機酸のモノマー又はオリゴマーを分解反応槽 1 から蒸留器 7 に導入する。蒸留器 7 ではフラックスを掛け、凝縮器 8 を介して蒸留器 7 の底部から多価アルコール及び有機酸のモノマー又はオリゴマーを回収タンク 10 に回収する。また水は蒸留器 7 の頂部から凝縮器 9 を介して水回収タンク 11 に回収され、ポンプ 12 で水タンク 2 に返送されて再利用される。有機酸塩はその特性によって固形分として、もしくは蒸留器 7 の底部の成分中に溶解した状態で回収される。

#### 【0020】

##### 【実施例】

次に、本発明を実施例によって具体的に説明する。

#### 【0021】

##### (実施例 1)

不飽和ポリエステル樹脂（昭和高分子社製「リゴラック M-580」）の硬化物を 2 g、純水を 10 g、炭酸カルシウムを 2 g とり、これらを反応管 13 に仕込み、反応管 13 内をアルゴンガスで置換封入した。そしてこの反応管 13 を図 2 のように 360℃ の恒温槽 14 に浸漬し、反応管 13 内の水を亜臨界状態にして 20 分間浸漬したまま放置し、分解反応を 20 分間行なわせた。この後、反応管 13 を恒温槽 14 から取出して冷却槽 15 に浸漬し、急冷して室温にまで戻した。

#### 【0022】

反応管 13 の内容物は、油状成分と水と炭酸カルシウムに分かれており、水成分と油状成分を分離して反応管 13 から回収した。未反応の樹脂分は全く残って

おらず、分解率はほぼ100%であった。また未反応成分及び油状成分を分析し、グリコールモノマー成分を定量してグリコール回収率を算出したところ、表1のような結果が得られた。尚、グリコール回収率は、 $(\text{グリコール回収率} = \text{グリコールモノマー成分定量結果} / \text{樹脂のグリコールモノマー成分推定含有量})$ として算出した。

#### 【0023】

##### (実施例2)

反応管13を360℃の恒温槽14に5分間浸漬して、亜臨界状態での分解反応を5分間行なわせるようにした他は、実施例1と同様にした。そして反応管13の内容物について、未反応残さより分解率を算出し、また回収した水成分及び油状成分を分析してグリコールモノマー成分を定量して、グリコール回収率を算出したところ、表1のような結果が得られた。尚、分解率は、 $(\text{分解率} = (\text{樹脂量} - \text{未反応残さ}) / \text{樹脂量})$ として算出した。

#### 【0024】

##### (実施例3)

反応管13を360℃の恒温槽14に2分間浸漬して、亜臨界状態での分解反応を2分間行なわせるようにした他は、実施例1と同様にした。そして反応管13の内容物について、分解率とグリコール回収率を算出したところ、表1のような結果が得られた。

#### 【0025】

##### (実施例4)

反応管13を300℃の恒温槽14に5分間浸漬して、亜臨界状態での分解反応を5分間行なわせるようにした他は、実施例1と同様にした。そして反応管13の内容物について、分解率とグリコール回収率を算出したところ、表1のような結果が得られた。

#### 【0026】

##### (比較例1)

不飽和ポリエステル樹脂（昭和高分子社製「リゴラックM-570」）の硬化物を2g、純水を10gとり、これらを反応管13に仕込み、反応管13内をア

ルゴンガスで置換封入した。そしてこの反応管 13 を 360℃ の恒温槽 14 に 20 分間浸漬して、亜臨界状態での分解反応を 20 分間行なわせるようにした他は、実施例 1 と同様にした。そして反応管 13 の内容物には未反応の樹脂分は全く残っておらず、分解率はほぼ 100% であった。また回収した水成分及び油状成分を分析してグリコールモノマー成分を定量し、グリコール回収率を算出したところ、表 1 のような結果が得られた。

#### 【0027】

##### (比較例 2)

反応管 13 を 360℃ の恒温槽 14 に 5 分間浸漬して、亜臨界状態での分解反応を 5 分間行なわせるようにした他は、比較例 1 と同様にした。そして反応管 13 の内容物について、分解率とグリコール回収率を算出したところ、表 1 のような結果が得られた。

#### 【0028】

##### (比較例 3)

反応管 13 を 360℃ の恒温槽 14 に 2 分間浸漬して、亜臨界状態での分解反応を 2 分間行なわせるようにした他は、比較例 1 と同様にした。そして反応管 13 の内容物について、分解率とグリコール回収率を算出したところ、表 1 のような結果が得られた。

#### 【0029】

##### (比較例 4)

不飽和ポリエステル樹脂（昭和高分子社製「リゴラック M-570」）の硬化物を 2 g、純水の代わりに pH 11 に調整した NaOH 水溶液を 10 g とり、これらを反応管 13 に仕込み、反応管 13 内をアルゴンガスで置換封入した。そしてこの反応管 13 を 300℃ の恒温槽 14 に 5 分間浸漬して、亜臨界状態での分解反応を 5 分間行なわせるようにした他は、実施例 1 と同様にした。そして反応管 13 の内容物について、分解率とグリコール回収率を算出したところ、表 1 のような結果が得られた。

#### 【0030】

【表 1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1
反応温度 圧力	360℃ 18.7MPa	360℃ 18.7MPa	360℃ 18.7MPa	300℃ 8.6MPa	360℃ 18.7MPa
分解時間	20分	5分	2分	5分	20分
反応前 pH	8.3	8.2	8.3	8.3	6.8
反応後 pH	6.5	6.8	6.9	6.3	2.2
分解率	100%	58%	28.6%	21.1%	100%
グリコール回収率	14.6%	22.2%	5.8%	15.6%	0.4%

	比較例 2	比較例 3	比較例 4
反応温度 圧力	360℃ 18.7MPa	360℃ 18.7MPa	300℃ 8.6MPa
分解時間	5分	2分	5分
反応前 pH	6.8	6.9	11 (NaOH使用)
反応後 pH	2.4	2.8	4.0
分解率	51%	9%	10.4%
グリコール回収率	4.4%	3.3%	5.0%

## 【0031】

表 1 の結果にみられるように、難水溶性の塩基の炭酸カルシウムを用いて亜臨界水反応を行なった各実施例のものは、塩基を用いない比較例 1～3 や、水溶性塩基の水酸化ナトリウムを用いた比較例 4 よりも、プラスチックの分解率が高くなり、またグリコール回収率が大幅に上昇することが確認された。

## 【0032】

## 【発明の効果】

上記のように本発明の請求項1に係るプラスチックの分解方法は、多価アルコール及び有機酸を含む原料より製造された塩素を含有しないプラスチックを分解する方法であって、プラスチックを難水溶性の塩基と共に亜臨界水または超臨界水と接触させて、モノマー又はオリゴマーに分解するようにしたので、プラスチックを亜臨界水や超臨界水で分解させるにあたって、加水分解反応を難水溶性の塩基の作用で促進して、多価アルコールと有機酸のモノマー又はオリゴマーに分解率高く分解することができるものであり、このモノマー又はオリゴマーを回収することによって、再度同様なプラスチックの原料として再利用できるものである。

#### 【0033】

また請求項2の発明は、請求項1において、難水溶性の塩基が炭酸カルシウムであるので、プラスチックの分解率が高くなり、モノマー又はオリゴマーの回収率が上昇するものである。

#### 【0034】

また請求項3の発明は、請求項1において、難水溶性の塩基が水酸化アルミニウムであるので、プラスチックの分解率が高くなり、モノマー又はオリゴマーの回収率が上昇するものである。

#### 【0035】

また請求項4の発明は、請求項1乃至3のいずれかにおいて、塩素を含まないプラスチックがポリエステル樹脂であるので、ポリエステル樹脂の分解・再生利用が容易になるものである。

#### 【図面の簡単な説明】

##### 【図1】

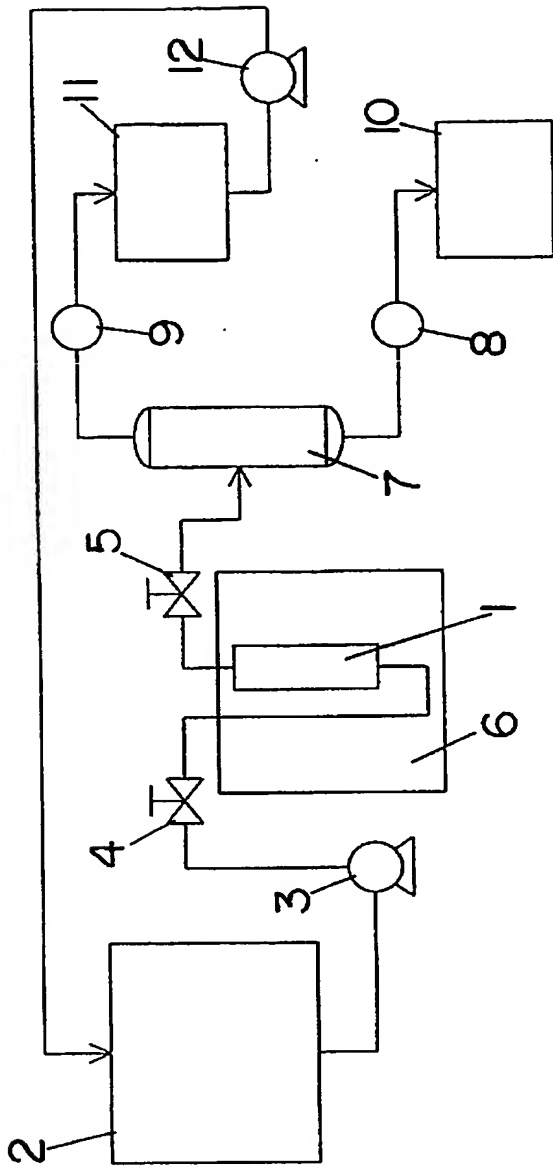
プラスチックを分解するためのプラントシステムの一例を示す概略図である。

##### 【図2】

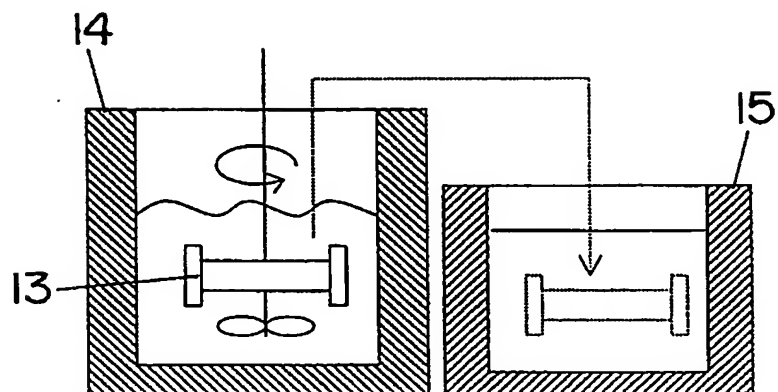
実施例及び比較例で用いたプラスチック分解の試験装置を示す断面図である。

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】





【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 塩素を含有しないプラスチックを、再度同様なプラスチックの原料として再利用できるように分解することができるプラスチックの分解方法を提供する。

【解決手段】 多価アルコール及び有機酸を含む原料より製造された塩素を含有しないプラスチックを分解する方法に関する。プラスチックを難水溶性の塩基と共に亜臨界水または超臨界水と接触させて、モノマー又はオリゴマーに分解する。プラスチックを亜臨界水や超臨界水で分解させるにあたって、加水分解反応を難水溶性の塩基の作用で促進して、多価アルコールと有機酸のモノマー又はオリゴマーに分解率高く分解することができる。

【選択図】 なし

特願 2002-324398

出願人履歴情報

識別番号

[000005832]

1. 変更年月日

1990年 8月30日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府門真市大字門真1048番地

氏 名

松下電工株式会社